

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年    7 月 1 6 日  
Date of Application:

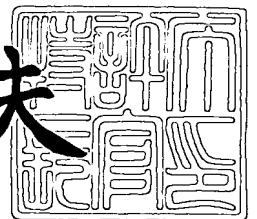
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 2 7 5 3 7 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 2 7 5 3 7 0 ]

出      願      人            東 芝 セ ラ ミ ッ ク ス 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月    6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 3 1 5 3

【書類名】 特許願  
【整理番号】 TSA3047P  
【提出日】 平成15年 7月16日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 B01J 35/02  
B01J 21/06

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会社 開発  
研究所内  
【氏名】 周 忠華

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会社 開発  
研究所内  
【氏名】 徳岳 文夫

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会社 開発  
研究所内  
【氏名】 島井 駿蔵

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会社 開発  
研究所内  
【氏名】 近藤 浩之

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会社 開発  
研究所内  
【氏名】 伊東 勇吾

【特許出願人】  
【識別番号】 000221122  
【氏名又は名称】 東芝セラミックス株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100101878  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 木下 茂

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2002-271575  
【出願日】 平成14年 9月18日提出の特許願

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003- 50678  
【出願日】 平成15年 2月27日提出の特許願

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 063692  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9204946

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

二酸化チタンを主成分とする粒子であって、少なくとも窒素および炭素を含む 2 種類以上のアニオンがドーピングされていることを特徴とする二酸化チタン微粒子。

**【請求項 2】**

前記粒子における二酸化チタン成分の含有量は、80 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 記載の二酸化チタン微粒子。

**【請求項 3】**

前記二酸化チタンは、チタン原子に結合する酸素原子数が、非化学量論的であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の二酸化チタン微粒子。

**【請求項 4】**

前記窒素および炭素の各濃度は、50 ppm 以上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子。

**【請求項 5】**

粒径が 1  $\mu$ m 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子。

**【請求項 6】**

長径 10 nm 以上 60 nm 以下の長球状の粒子であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子。

**【請求項 7】**

波長 400 nm 以上 600 nm 以下の可視光の照射下において、イソプロパノール酸化活性を示すことを特徴とする請求項 1 から請求項 6 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子。

**【請求項 8】**

可視光活性型光触媒として用いられることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子。

**【請求項 9】**

請求項 1 から請求項 8 までのいずれかに記載の二酸化チタン粒子を製造する方法であって、

二酸化チタン原料微粒子を、N 含有ガスを含む還元性ガス雰囲気下、500℃以上 620℃以下で熱処理することにより得ることを特徴とする二酸化チタン微粒子の製造方法。

**【請求項 10】**

請求項 1 から請求項 8 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子を製造する方法であって、

二酸化チタン原料微粒子を、N、C および H を含むガス雰囲気下、500℃以上 620℃以下で熱処理することにより得ることを特徴とする二酸化チタン微粒子の製造方法。

**【請求項 11】**

請求項 1 から請求項 8 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子を製造する方法であって、

二酸化チタン原料微粒子を、NH<sub>3</sub> ガスおよび C を含むガス雰囲気下、500℃以上 620℃以下で熱処理することにより得ることを特徴とする二酸化チタン微粒子の製造方法。

**【請求項 12】**

前記二酸化チタン原料微粒子は、平均粒径 10 nm 以下、比表面積が 300 m<sup>2</sup>/g 以上であることを特徴とする請求項 9 から請求項 11 までのいずれかに記載の二酸化チタン微粒子の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二酸化チタン微粒子およびその製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、二酸化チタン微粒子およびその製造方法に関し、より詳細には、可視光活性型光触媒、半導体や光通信の反射膜として好適に用いることができ、特に、可視光の照射に対して活性を示し、このような光触媒活性を利用して、分解、除去、消臭、抗菌、防汚、防曇等の作用を奏することにより、塗料、繊維製品、シックハウス解消剤、工業排水・排ガス等の無害化処理剤等に好適に用いることができる、二酸化チタン微粒子およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

二酸化チタン等の半導体粒子に、そのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると、光励起により生成した電子および正孔が、該半導体粒子表面に移動し、周囲に存在するイオン種や分子種に作用して、光触媒反応と呼ばれる様々な反応を引き起こす。

特に、二酸化チタン微粒子は、その表面に生じた正孔が、強力な酸化力を有していることから、塗料、繊維製品、シックハウスの解消、工業排水・排ガスの無害化処理剤等への応用が種々提案されており、一部は既に実用化されている。

【0 0 0 3】

従来、光触媒技術分野において使用されている二酸化チタン微粒子は、アナターゼ型またはルチル型の結晶質である。

アナターゼ型またはルチル型の二酸化チタンのバンドギャップは、それぞれ 3. 2 e V (波長 3 8 7. 5 nm に相当) または 3. 0 e V (波長 4 1 3. 3 nm に相当) であるため、励起光としては、それぞれ波長 3 8 7. 5 nm 以下または波長 4 1 3. 3 nm 以下の短波長光、すなわち、紫外線以外の光は利用されていなかった。

【0 0 0 4】

このため、前記結晶質の二酸化チタンは、光の中に紫外線がほとんど存在しない屋内等で使用される内装塗料、繊維製品、シックハウス解消剤等の用途においては、機能を果たすことは困難であり、實際上、用途範囲は制限されていた。

これに対して、最近では、太陽光および人工光を効率よく利用する目的で、可視光の照射により触媒活性を示す二酸化チタンの開発が種々検討されるようになってきた。

【0 0 0 5】

例えば、特許文献 1 には、高減圧下で、水素プラズマ処理、希ガス類元素プラズマ処理を行ったり、希ガス類元素のイオン注入、または、真空下での高温加熱等の方法を用いて、アナターゼ型の二酸化チタンの結晶格子構造を酸素欠乏型とし、これにより、可視領域の光照射での触媒活性を発現させた可視光活性型光触媒およびその製法が開示されている。

【0 0 0 6】

また、二酸化チタンに窒素ドーピングすることによる可視光応答型の二酸化チタン光触媒もある (非特許文献 1 参照)。例えば、特許文献 2 には、結晶内に窒素が存在する特定の二酸化チタン結晶が可視光の照射に対して触媒活性を示すことが開示されている。

窒素ドーピングされた二酸化チタンは、ドーピングされた窒素が、格子間の隙間に入った状態、または、格子酸素のサイトに窒素が置換された形で入っている状態の構造となっている。

このような窒素ドーピングされた二酸化チタンは、塩化チタン溶液をアンモニア水中で加水分解することにより、または、二酸化チタンをアンモニアガス中で加熱することにより合成することができる。

【0 0 0 7】

上記した酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンにおいては、酸素欠乏欠陥または T i - N の結合により、二酸化チタン光触媒に可視光活性がもたらされると考えられる。

【特許文献 1】 特許第 3 2 5 2 1 3 6 号公報

【特許文献 2】 特開 2 0 0 1 - 1 9 0 9 5 3 号公報

【非特許文献 1】 “Nikkei Mechanical 2001.10”, n o. 5 6 5, p. 3 6 - 4 5

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 8】

しかしながら、上記した酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンは、可視光による光触媒活性が必ずしも十分に高いとは言えず、また、光触媒活性の安定性に劣る等の課題を有していた。

【0 0 0 9】

例えば、窒素ドーピングされた二酸化チタンの T i - N 結合に基づく X P S (X 線光電子分光法) 分析によるピークは、空気中での熱処理により消失するという報告もあることから、上記のような技術的課題が生じる原因としては、空気と接触している粒子表面においては、酸素欠乏欠陥または T i - N 結合が不安定であることによるものと推測される。

【0 0 1 0】

本発明は、上記技術的課題を解決するためになされたものであり、可視光照射に対して高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性が、安定性、持続性に優れている可視光活性型光触媒およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 1】

本発明に係る二酸化チタン微粒子は、二酸化チタンを主成分とする粒子であって、少なくとも窒素および炭素を含む 2 種類以上のアニオンがドーピングされていることを特徴とする。

このように構成された二酸化チタン微粒子は、従来の酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンによる可視光活性型光触媒に比べて、より優れた光触媒活性を示し、しかも、その光触媒活性は、安定性、持続性に優れたものである。

【0 0 1 2】

前記微粒子における二酸化チタン成分の含有量は、8 0 重量%以上であることが好ましい。

高い光触媒活性を保持させる観点から、二酸化チタン微粒子の主成分である二酸化チタン成分の含有量を規定したものである。

【0 0 1 3】

また、前記二酸化チタン微粒子においては、チタン原子に結合する酸素原子数が、非化学量論的であることが好ましい。

このような二酸化チタンに、窒素および炭素をアニオンドーピングすることにより、優れた可視光活性を示すことができる。

【0 0 1 4】

さらに、前記窒素および炭素の各濃度は、5 0 p p m 以上であることが好ましい。

高い光触媒活性およびその安定性、持続性等の観点から、窒素および炭素のドーパント濃度を規定したものである。

【0 0 1 5】

また、前記二酸化チタン微粒子は、粒径が 1  $\mu$  m 以下であることが好ましい。

本発明に係る二酸化チタン微粒子は、十分な光触媒活性の発現および溶剤等への良好な分散性等を担保する等の観点から、このような微粒子であることが好ましい。

【0 0 1 6】

特に、前記微粒子は、長径 1 0 n m 以上 6 0 n m 以下の長球状であることが好ましい。

【0 0 1 7】

前記二酸化チタン微粒子は、波長 4 0 0 n m 以上 6 0 0 n m 以下の可視光の照射下において、イソプロパノール (I P A) 酸化活性を示すものである。

可視光の照射下において、I P A 酸化活性を示すことにより、シックハウスの原因と言

われているホルムアルデヒド等のアルデヒド類ガス、車の排ガス $\text{NO}_x$ 等の環境汚染物質、ダイオキシン等の環境ホルモン等の人体を害する物質を分解・除去する等の可視光活性型光触媒としての優れた機能が発揮される。

したがって、本発明に係る二酸化チタン微粒子は、そのまま可視光活性型光触媒として好適に用いることができる。

#### 【0018】

また、上記のような二酸化チタン微粒子を得るための本発明に係る製造方法は、二酸化チタン原料微粒子を、N含有ガスを含む還元性ガス雰囲気下、 $500^\circ\text{C}$ 以上 $620^\circ\text{C}$ 以下で熱処理することにより得ることを特徴とする。

このような製造方法によれば、Nがドーピングされた上記のような二酸化チタン微粒子を容易かつ均質に製造することができる。

#### 【0019】

あるいはまた、二酸化チタン原料微粒子を、N、CおよびHを含むガス雰囲気下、または、 $\text{NH}_3$ ガスおよびCを含むガス雰囲気下、 $500^\circ\text{C}$ 以上 $620^\circ\text{C}$ 以下で熱処理してもよい。

上記のようなガス雰囲気下で熱処理することにより、二酸化チタンに、N、C、Hを均質にドーピングさせた二酸化チタン微粒子を容易に得ることができる。

#### 【0020】

上記製造方法においては、前記二酸化チタン原料微粒子は、平均粒径 $10\text{ nm}$ 以下、比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

原料として、このような二酸化チタン原料微粒子を用いることにより、単位体積当たりにNを多量にドーピングすることができ、かつ、得られる二酸化チタン微粒子の光触媒反応に寄与する表面積も大きくすることができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0021】

上述のとおり、本発明に係る二酸化チタン微粒子は、従来の可視光活性型光触媒に比べて、可視光照射に対して高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性は、安定性、持続性に優れたものである。

このため、本発明に係る二酸化チタン微粒子は、その光触媒活性を利用して、分解、除去、消臭、抗菌、防汚、防曇等の作用を奏することにより、塗料、繊維製品、シックハウス解消剤、建材、自動車等への内装材、家具、家電製品、住宅設備、食器等の防汚、消臭、除菌のため、あるいは、工業排水・排ガス等の無害化処理剤等の様々な用途に好適に用いることができる。

また、本発明に係る二酸化チタン微粒子は、安定しており、半導体としても好適に使用することができ、さらに、窒素ドーピングにより、従来の二酸化チタン粒子とは屈折率が異なるものであることから、光通信用の反射膜等としても好適に使用することができる。

また、本発明に係る製造方法によれば、上記のような二酸化チタン微粒子を容易かつ均質に得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0022】

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明に係る二酸化チタン微粒子は、二酸化チタンを主成分とする粒子であって、少なくとも窒素および炭素を含む2種類以上のアニオンがドーピングされているものである。

このように、少なくとも窒素および炭素の2種類のアニオンがドーピングされた二酸化チタンは、従来の酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンとは異なる構成を有しており、このような従来の可視光活性型光触媒に比べて、より優れた光触媒活性を示すものである。しかも、その光触媒活性の安定性、持続性に優れており、空気と接触した場合であっても容易に失活することはない。

なお、紫外線照射に対する光触媒活性も、従来の二酸化チタン光触媒と同程度以上の性能を示す。

**【0023】**

前記微粒子における二酸化チタン成分の含有量は、80重量%以上であることが好ましく、より好ましくは、95重量%以上である。

二酸化チタン成分の含有量が80重量%未満である場合は、十分な光触媒活性が得られない。

したがって、20重量%未満の範囲であれば、二酸化チタンの可視光照射による光触媒活性を損なわない限り、他の無機化合物等を混合した複合粒子を用いることができる。

二酸化チタンに混合される無機化合物としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛等を挙げることができる。

**【0024】**

一般に、二酸化チタンには、ルチル型（正方晶系）、アナターゼ型（正方晶系）、ブルッカイト型（斜方晶系）の3種の変態があり、いずれもチタン原子に酸素原子が6配位した、ゆがんだ八面体の稜が共有された構造を有している。本発明においては、このうち、光触媒活性を発現させる観点から、ルチル型またはアナターゼ型のものを原料微粒子として用いることが好ましく、特に、アナターゼ型が好ましい。

また、窒素および炭素を含む2種以上のアニオンをドーピングした後においても、同様に、アナターゼ型であることが特に好ましい。

**【0025】**

本発明においては、この二酸化チタンを主成分とする原料微粒子に、少なくとも窒素および炭素を含む2種類以上のアニオンがドーピングすることにより、二酸化チタン微粒子を得る。

ドーパント濃度は、窒素および炭素のそれぞれについて、50ppm以上であることが好ましく、より好ましくは、150ppm以上25000ppm以下である。

前記各ドーパント濃度が50ppm未満である場合は、可視光照射に対する十分な光触媒活性が得られず、特に、初期活性の立ち上がりが遅く、しかも、立ち上がり勾配が小さく、可視光の強度や用途等によっては、その目的を十分に達成することが困難な場合がある。

**【0026】**

上記のアニオンドーピングにおいては、必須ドーパントである窒素アニオンおよび炭素アニオン以外に、第3のアニオンまたはそれ以上のアニオンをドーピングしてもよい。

ドーピングされるアニオンの種類は、特に限定されないが、例えば、硫黄（S）、セレン（Se）、リン（P）、ヒ素（As）、ケイ素（Si）、ホウ素（B）、フッ素（F）、塩素（Cl）、臭素（Br）等のアニオンを挙げることができる。

**【0027】**

上記窒素、炭素等のアニオンをドーピングする方法としては、特に限定されるものではなく、通常、この種のドーピングにおいて用いられる、熱拡散法、レーザドーピング法、プラズマドーピング法、イオン注入法等の方法を採用して差し支えない。

具体的には、イオン注入装置を用いて、窒素アニオンや炭素アニオン源からの加速イオンを二酸化チタンターゲットに打ち込む方法により行うことができる。また、シアン（HCN）、シアン酸もしくはイソシアン酸（HOCN）、低級アミン（RNH<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>NH、R<sub>3</sub>N）、アゾ、ジアゾ化合物等を含有する溶液、または、これらとアンモニア（NH<sub>3</sub>）とを含有する溶液中で、塩化チタン（TiCl<sub>4</sub>）等の溶液状ハロゲン化チタンを加水分解する方法を用いることもできる。あるいはまた、シアン、シアン酸またはイソシアン酸、低級アミン等またはこれらとアンモニアとを含有する窒素またはアルゴン等の不活性ガス気流中で、または、各種炭化水素とアンモニアとの混合ガス気流中で、二酸化チタン原料微粒子を熱処理（アニール）する方法等によっても行うことができる。

**【0028】**

なお、窒素アニオンと炭素アニオンとは、それぞれ別の化合物の分解によってドーピングしてもよい。このとき、窒素アニオンと炭素アニオンのドーピングは、同時でも、逐次でもよく、また、ドーピング時期についても、その態様に応じて、粒子形成時または形成後のいず

れであってもよい。

#### 【0029】

二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) は、化学量論的には、1 個のチタン原子に結合している酸素原子数は 2 個である。

本発明においては、このような化学量論的な化学組成からなる二酸化チタンに、上記アニオンをドーピングすることにより、1 個のチタン原子に結合している酸素原子数が、化学量論的な数である 2 個よりもずれた、すなわち、非化学量論的な数を有するような構造とすることが好ましい。

二酸化チタンがこのような構造をとることにより、可視光照射に対する高い光触媒活性を発揮することができるものと考えられる。

具体的には、1 個のチタン原子に対して結合している酸素原子数は、1.90 以上 2.00 以下となることが好ましい。

#### 【0030】

前記二酸化チタン微粒子 (一次粒子) の粒径は、十分な光触媒活性および溶媒への分散性等の観点から、 $1\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、より好ましくは、 $0.01\ \mu\text{m}$  以上  $1\ \mu\text{m}$  以下である。

このような粒径範囲にある二酸化チタン微粒子は、塗料用途等にも、好適に用いることができる。

#### 【0031】

特に、上記のような優れた可視光活性を示す本発明に係る二酸化チタン微粒子は、一次粒子形状が、長径  $10\ \text{nm}$  以上  $60\ \text{nm}$  以下の長球状として好適に得ることができる。前記微粒子の長径は  $30\sim 40\ \text{nm}$  程度であることがより好ましい。

また、前記一次粒子は、短径と長径の比が  $1:2\sim 4$  程度であることが好ましい。

#### 【0032】

本発明に係る二酸化チタン微粒子は、波長  $400\ \text{nm}$  以上  $600\ \text{nm}$  以下の可視光の照射下において、イソプロパノール (IPA) 酸化活性を示すものである。

IPA の酸化反応は光触媒活性の評価の標準的な方法の一つとして知られている。IPA は酸化されると、アセトンを生産する。さらに、酸化反応が進行すると、最終的には、二酸化炭素と水を生産する。

このような可視光の照射下における IPA の酸化反応の促進作用、すなわち、IPA 酸化活性を示すことは、シックハウスの原因と言われているホルムアルデヒド等のアルデヒド類ガス、車の排ガス  $\text{NO}_x$  等の環境汚染物質、ダイオキシン等の環境ホルモン等の人体を害する物質を分解・除去する能力を持つことを意味し、可視光活性型光触媒としての優れた機能が発揮されると言える。

したがって、本発明に係る二酸化チタン微粒子は、可視光活性型光触媒として好適に用いることができる。

#### 【0033】

上記のような本発明に係る二酸化チタン微粒子は、二酸化チタン原料微粒子を、N 含有ガスを含む還元性ガス雰囲気下、 $500\ ^\circ\text{C}$  以上  $620\ ^\circ\text{C}$  以下で熱処理することにより得ることができる。

このような製造方法によれば、上記のような可視光照射に対して優れた光触媒活性を示す、N がドーピングされた二酸化チタン微粒子を容易かつ均質に製造することができる。

#### 【0034】

このとき、二酸化チタン原料微粒子の一次粒子は、平均粒径が  $10\ \text{nm}$  以下の微粒子であることが好ましい。また、この一次粒子の比表面積は、 $300\ \text{m}^2/\text{g}$  以上であることが好ましい。

このような比表面積が大きい二酸化チタン原料微粒子を原料とすることにより、単位体積当りに N を多量にドーピングすることができ、しかも、得られる二酸化チタン微粒子の光触媒反応に寄与する表面積も大きくすることができる。

#### 【0035】



上記のような二酸化チタン微粒子の製造方法における熱処理温度は、500℃以上620℃以下であることが好ましい。

500℃未満または620℃を超える温度で熱処理を行った場合は、光触媒の十分な可視光活性が得られない。

上記熱処理温度は、より好ましくは、530℃以上590℃以下である。

#### 【0036】

また、上記熱処理は、二酸化チタン原料微粒子にNをドーブさせるために、N含有ガスを含む還元性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。

前記N含有ガスとしては、 $N_2$ 、 $NH_3$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 等を用いることができる。

また、還元性ガス雰囲気とするために、上記N含有ガスと $H_2$ 等との混合ガスを用いてもよい。

#### 【0037】

また、二酸化チタン原料微粒子にC、Hもドーブさせるために、N、CおよびHを含むガス雰囲気下、または、 $NH_3$ ガスおよびCを含むガス雰囲気下で、熱処理を行ってよい。

前記Cを含むガスとしては、Hを含むメタン、エタン、プロパン、ブタン等の炭化水素ガスの他、一酸化炭素、二酸化炭素、炭化ケイ素ガス等が挙げられるが、特に、炭化ケイ素ガスが好適に用いられる。

上記のようなガス雰囲気は、1種類のガスを用いてもよく、また、複数種類のガスを混合して形成してもよい。また、不活性ガスを混合しても差し支えない。

#### 【0038】

例えば、 $NH_3$ ガスおよび炭化水素ガスの混合ガスを用いる場合には、炭化水素ガスは、 $NH_3$ ガスよりも少ないことが好ましく、 $NH_3$ ガスに対して2～70%であることが好ましい。より好ましくは、5～50%である。

#### 【実施例】

#### 【0039】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

#### 【実施例1】

窒素3000ppmおよび炭素150ppmをドーブした二酸化チタン微粒子（短径約10nm、長径約30nmの長球状の一次粒子）を合成した。

この二酸化チタン微粒子について、可視光に対する光触媒活性を評価した。

#### 【0040】

この可視光活性評価試験は、下記の方法により行った。

まず、上記により合成した二酸化チタン微粒子0.2gを水に分散させて、これを10cm×10cmの石英ガラス板に塗布し、50℃で一晩乾燥させた。

次に、この石英ガラス板を、容積1リットルのテドラーバッグに入れた後、イソプロパノール（IPA）蒸気を含んだ空気をバッグ中に1時間循環させ、二酸化チタン微粒子のガス吸着を飽和させた。

この状態を可視光照射前の状態として、バッグ中のIPAおよびアセトンの濃度をガスクロマトグラフィにより測定したところ、IPAは1500ppm、アセトンは未検出（ND）であった。

そして、前記テドラーバッグを、410nmより短波長の紫外線をカットするカバーを付けた蛍光灯により、波長420nm、強度0.5mW/cm<sup>2</sup>で5時間照射した。照射開始30分毎に、IPA濃度およびIPAの酸化により生成したアセトンの濃度を測定した。

この結果を表1に示す。

#### 【0041】

#### 【実施例2】

窒素3000ppmおよび炭素75ppmをドーブした二酸化チタン微粒子（短径約1

0 nm、長径約 3 0 nm の長球状の一次粒子) を合成した。

この二酸化チタン微粒子について、実施例 1 と同様にして、可視光に対する光触媒活性を評価した。

この結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 2 】

[実施例 3]

窒素 3 0 0 0 p p m および炭素 7 . 5 p p m をドーピングした二酸化チタン微粒子 (短径約 1 0 nm、長径約 3 0 nm の長球状の一次粒子) を合成した。

この二酸化チタン微粒子について、実施例 1 と同様にして、可視光に対する光触媒活性を評価した。

この結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 3 】

[比較例 1]

窒素 3 0 0 0 p p m をドーピングした二酸化チタン微粒子 (一次粒径約 5 ~ 3 0 nm) を合成した。

この二酸化チタン微粒子について、実施例 1 と同様にして、可視光に対する光触媒活性を評価した。

この結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 4 】

[比較例 2]

市販の酸素欠乏型二酸化チタン微粒子 (A 社製) について、実施例 1 と同様にして、可視光に対する光触媒活性を評価した。

この結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

照射時間			照射前	30 分	60 分	90 分	300 分
実施例	1	IPA (ppm)	1500	1350	1100	800	0
		アセトン (ppm)	ND	350	880	1300	3300
	2	IPA (ppm)	1500	1400	1200	1000	150
		アセトン (ppm)	ND	120	310	550	1900
	3	IPA (ppm)	1500	1400	1300	1100	350
		アセトン (ppm)	ND	ND	260	430	1600
比較例	1	IPA (ppm)	1500	1400	1300	1150	400
		アセトン (ppm)	ND	ND	250	400	1500
	2	IPA (ppm)	1500	1460	1380	1200	528
		アセトン (ppm)	ND	ND	190	300	1300

## 【0046】

表 1 に示した評価結果から、窒素および炭素の 2 種類のアニオンをドーブした二酸化チタン微粒子（実施例 1～3）は、可視光の照射によって、IPA の酸化反応により生成したアセトンが検出され、可視光に対する光触媒活性を示すことが認められた。

また、これらの実施例 1～3 の二酸化チタン微粒子は、同じ照射時間でのアセトンの生成量から、窒素のみをドーブした場合（比較例 1）または酸素欠乏欠陥型の市販品（比較例 2）よりも、優れた光触媒活性を示し、特に、実施例 1 は、比較例 1 および 2 と比べて、2 倍以上の IPA 酸化活性を示すことが認められた。

なお、光を照射しない暗い状態のままでは、変化は観察されなかった。

## 【0047】

## [実施例 4]

平均粒径 6 nm のほぼ球状の二酸化チタン原料微粒子 50 g を耐火性トレーに載置し、NH<sub>3</sub> ガスおよびプロパンガスの混合ガス雰囲気下、570℃で 2 時間熱処理して、二酸化チタン微粒子を作製した。

このとき、プロパンガスの NH<sub>3</sub> ガスに対する濃度を変化させて、プロパンガスの各濃度における光触媒活性を評価した。これらの結果を、図 1 にグラフとして示す。

なお、上記光触媒活性の評価は、実施例 1 と同様の可視光活性評価試験（1 時間照射）により行った。

## 【0048】

図 1 のグラフに示したように、プロパンガスが NH<sub>3</sub> ガスに対して、0% の場合は、可視光照射に対する光触媒活性はやや劣り、2% 以上においては、十分な効果が認められた。さらに、5% 以上の場合には、ほぼ一定して、優れた光触媒活性が認められた。

なお、得られた二酸化チタン微粒子は、いずれも、長径が約 40 nm の長球状に成長し

ており、黄色みを帯びた粒子であった。

【0 0 4 9】

〔実施例 5〕

平均粒径 6 n m のほぼ球状の二酸化チタン原料微粒子 5 0 g を耐火性トレーに載置し、 $\text{NH}_3$  ガスおよびプロパンガス ( $\text{NH}_3$  ガスに対して 5 %) の混合ガス雰囲気下、5 0 0 ~ 6 3 0 °C の範囲における各温度で 2 時間熱処理して、二酸化チタン微粒子を作製した。

そして、各熱処理温度における光触媒活性を評価した。これらの結果を、図 2 にグラフとして示す。

なお、上記光触媒活性の評価は、実施例 1 と同様の可視光活性評価試験 (1 時間照射) により行った。

【0 0 5 0】

図 2 のグラフに示したように、熱処理温度が 5 0 0 °C 以上 6 2 0 °C 以下の場合、優れた可視光照射に対する光触媒活性が認められ、特に、5 3 0 °C 以上 5 9 0 °C 以下の場合に、その効果の向上が顕著であった。

なお、5 7 0 °C で熱処理して得られた二酸化チタン微粒子について分析したところ、N が 3 5 0 0 w t p p m、C が 1 6 0 w t p p m 含まれていた。

【0 0 5 1】

また、得られた二酸化チタン微粒子は、いずれも、長径が約 3 0 ~ 4 0 n m の長球状に成長しており、黄色みを帯びた粒子であった。

図 3 ~ 5 に、5 0 0 °C、5 7 0 °C、6 2 0 °C の各温度で熱処理して得られた二酸化チタン微粒子の F E - S E M 写真を示す。

【図面の簡単な説明】

【0 0 5 2】

【図 1】実施例 4 におけるプロパンガスの  $\text{NH}_3$  ガスに対する濃度と光触媒活性との関係を示したグラフである。

【図 2】実施例 5 における熱処理温度と光触媒活性との関係を示したグラフである。

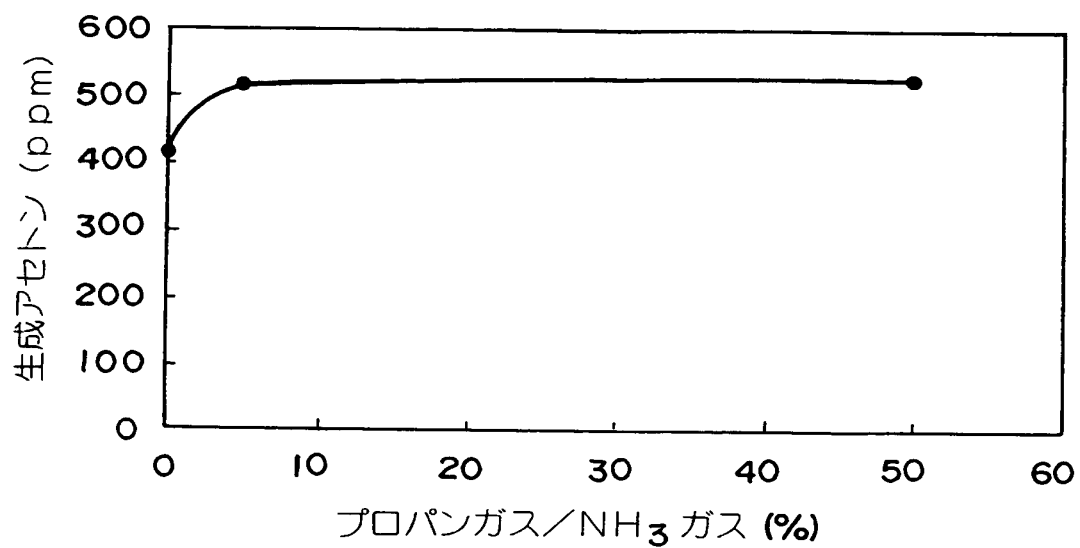
【図 3】5 0 0 °C で熱処理して得られた二酸化チタン微粒子の F E - S E M 写真である。

【図 4】5 7 0 °C で熱処理して得られた二酸化チタン微粒子の F E - S E M 写真である。

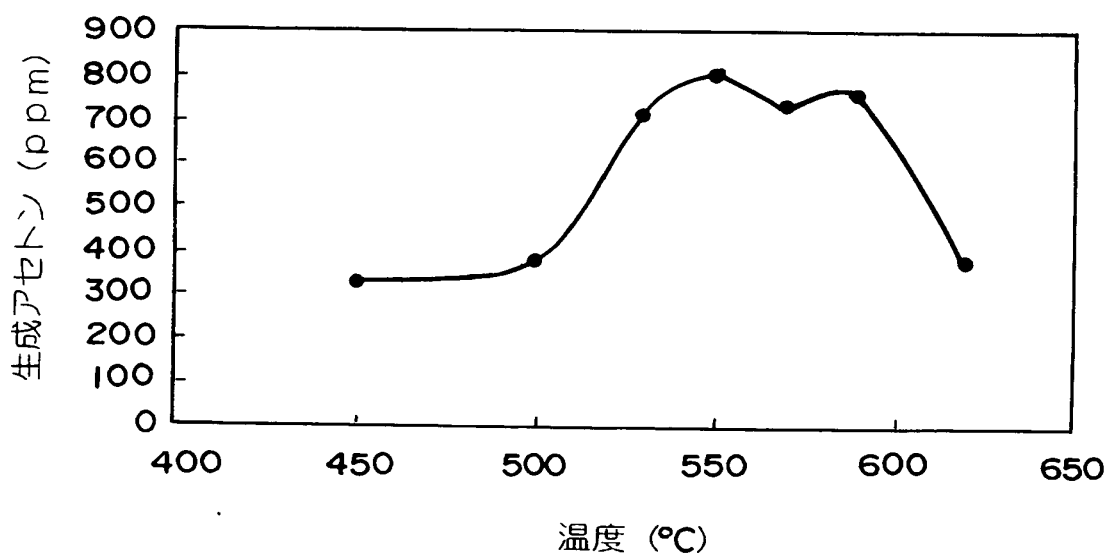
【図 5】6 2 0 °C で熱処理して得られた二酸化チタン微粒子の F E - S E M 写真である。

【書類名】 図面

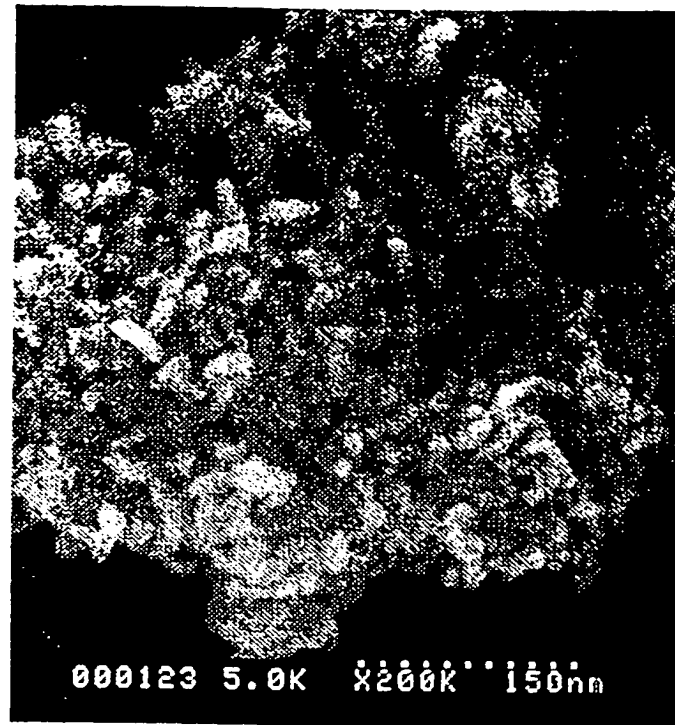
【図 1】



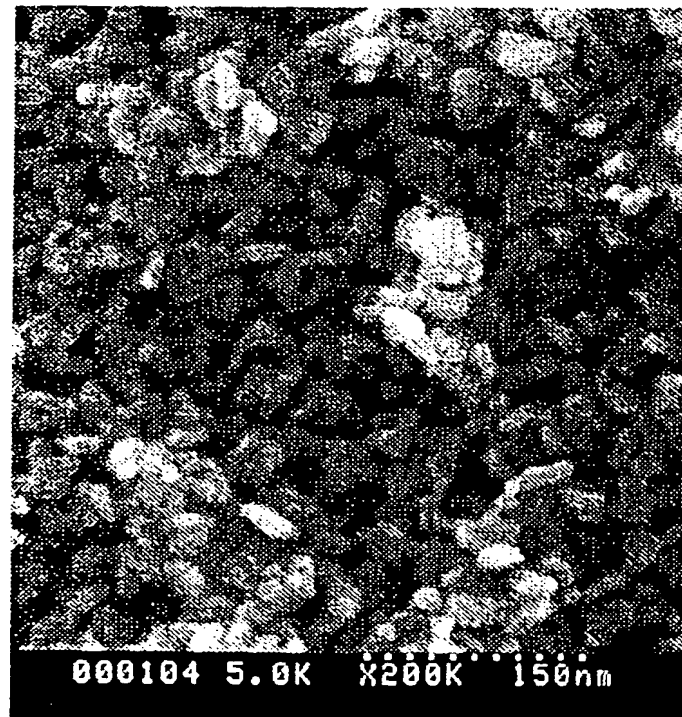
【図 2】



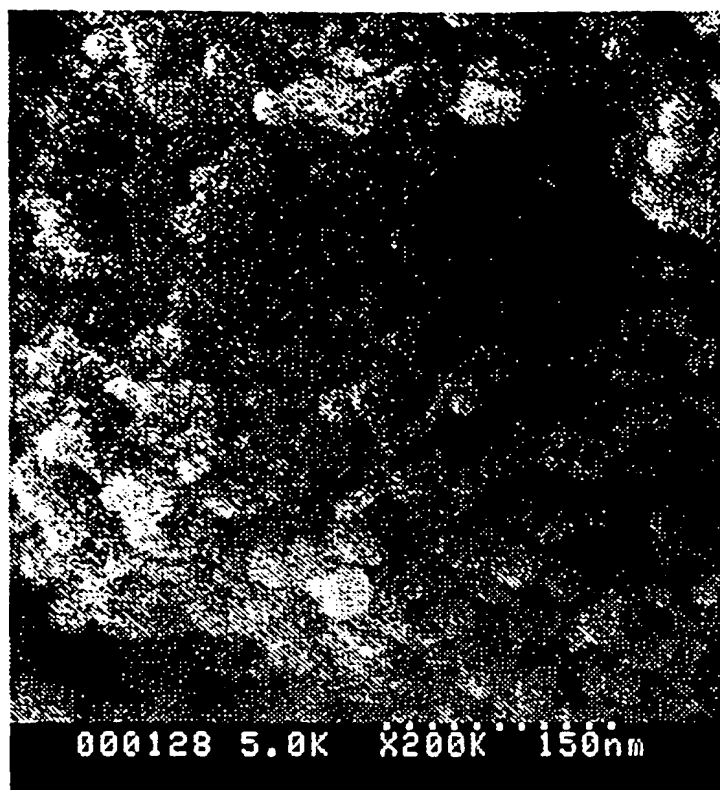
【図 3】



【図 4】



【図 5】





【書類名】要約書

【要約】

【課題】 可視光照射に対して従来品よりも高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性が、安定性、持続性に優れている二酸化チタン微粒子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 二酸化チタン原料微粒子を、N含有ガスを含む還元性ガス雰囲気下、500℃以上620℃以下で熱処理することにより、二酸化チタン成分の含有量が80重量%以上の粒子であって、少なくとも窒素および炭素を各50ppm以上含む2種類以上のアニオンがドーピングされた、波長400nm以上600nm以下の可視光の照射下において、イソプロパノール酸化活性を示す二酸化チタン微粒子を得る。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 7 5 3 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 1 1 2 2 ]

1. 変更年月日            1 9 9 0 年    8 月    9 日  
    [変更理由]            新規登録  
          住 所            東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
          氏 名            東芝セラミックス株式会社
  
2. 変更年月日            1 9 9 9 年    9 月    8 日  
    [変更理由]            住所変更  
          住 所            東京都新宿区西新宿七丁目 5 番 2 5 号  
          氏 名            東芝セラミックス株式会社